



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 46 438 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 196 46 438.2
⑳ Anmeldetag: 11. 11. 96
㉑ Offenlegungstag: 14. 5. 98

㉒ Int. Cl.⁶:
B 29 C 70/50
B 29 C 51/00
C 08 J 5/04
C 08 J 5/24
B 32 B 5/08
B 32 B 27/04
C 08 L 67/06
C 08 L 75/14
C 07 D 303/02
// B32B 31/00, C08L
63/04

DE 196 46 438 A 1

㉓ **Anmelder:**
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE; Voss-Chemie
Polyester de Moor, Lier, BE

㉔ **Vertreter:**
Dr. P. Deufel & Partner, 81671 München

㉕ **Erfinder:**
Moor, Remi de, Lier, BE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉖ **Verfahren zur Herstellung von flächigen GFK-Formteilen**

㉗ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von flächigen Formteilen aus glasfaserverstärkten Kunststoffen (GFK) durch Tiefziehen und Aushärten eines Laminats aus einem Glasfasergebilde, das mit einem lichthärtbaren ungesättigten Polyesterharz getränkt ist.

DE 196 46 438 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von flächigen Formteilen aus glasfaserverstärkten Kunststoffen (GFK) durch Tiefziehen und Aushärten eines Laminats aus einem Glasfasergebilde, das mit einem lichthärtbaren ungesättigten Polyesterharz getränkt ist.

Flächige GFK-Formteile können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Beim Resin-Transfer-Molding (RTM)-Verfahren wird eine Fasermatte zwischen zwei Formhälften eingelegt und das Harz eingespritzt, das anschließend bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur gehärtet wird. Dabei besteht die Gefahr einer ungleichmäßigen Tränkung und Härtung, so daß es schwierig ist, homogene Formteile herzustellen, insbesondere, wenn diese eine nichtebene Gestalt aufweisen sollen. Außerdem sind verhältnismäßig lange Taktzeiten erforderlich.

In der EP-A-36 391 ist ein Verfahren zur Herstellung von GFK-Formteilen beschrieben, bei dem ein Prepreg aus einer Glasfasermatte, die mit eingedicktem, lichthärtbarem Polyesterharz getränkt und beidseitig mit einer dehnbaren Folie bedeckt ist, durch Tiefziehen verformt und durch Bestrahlen mit UV-Licht gehärtet wird. Das Einmischen von Eindickmitteln in das Harz und der Eindickvorgang sind aber zeitaufwendige Arbeitsgänge. Das direkte Tiefziehen von mit flüssigem, nichteingedicktem Harz getränkten Fasermatten ist aber vor allem bei komplizierten Formteilen schwierig, weil das Entlüften und gleichmäßige Tränken der Matte sehr lange dauert, so daß das Bindemittel, welches die Fasern in der Matte zusammenhält, durch das Harz aufgelöst wird und die Fasern sich verschieben, was zur Folge hat, daß Formteile mit ungleichmäßiger Faserverteilung entstehen.

Der Erfindung lag also die Aufgabe zugrunde, ein einfach und in kurzen Taktzeiten ablaufendes Verfahren zur Herstellung von flächigen GFK-Formteilen zu entwickeln, wobei auch nichtebene und ungleichmäßig geformte, flächige Formteile herstellbar sein sollten.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird, wenn das Fasergebilde eine Filterschicht enthält, die erst bei Unterdruck für das Harz durchlässig wird.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung eines faserverstärkten, flächigen GFK-Formteils, bei dem man ein Laminat, welches aus einem mit lichthärtbarem ungesättigtem Polyesterharz getränkten Fasergebilde besteht und ein- oder beidseitig mit einer flexiblen, dehnbaren Kunststoff-Folie abgedeckt ist, durch Tiefziehen umformt, und das Harz mit sichtbarem oder UV-Licht aushärtet, wobei das Fasergebilde mit einem nicht eingedickten Harz einer Viskosität von weniger als 1000 cP getränkt ist, und wobei das Fasergebilde besteht aus mindestens einer Faserschicht A aus einer Glasfasermatte oder einem Glasfasergelege mit einem Flächengewicht von 100 bis 1200 g · m⁻² und einer Filterschicht B, die unter Normaldruck für das Harz kaum durchlässig ist, aber unter dem beim Tiefziehen herrschenden Unterdruck für das Harz durchlässig wird.

"Flächig" im Sinne der Erfindung bedeutet, daß die GFK-Formteile nicht nur eben, sondern auch gebogen, mit Konturen geprägt oder ungleichmäßig geformt sein können.

Die Filterschicht bewirkt, daß beim Tränkvorgang die in der Glasfasermatte befindliche Luft rasch und gleichmäßig entweichen kann, so daß verhältnismäßig kurze Taktzeiten und die Herstellung von Formteilen mit gleichmäßiger Faserverteilung möglich werden, ohne daß zwei Formhälften gebraucht werden.

Das Fasergebilde besteht aus mindestens einer Faserschicht A mit einem Flächengewicht von 100 bis 1200 g · m⁻², vorzugsweise 350 bis 600 g · m⁻², aus einer Glasfasermatte oder einem Glasfasergelege und aus der Filterschicht B, die vorzugsweise ein Flächengewicht von 30 bis 300 g · m⁻², vorzugsweise 150 bis 250 g · m⁻², aufweist.

Glasfasermatten bestehen vorzugsweise aus Schnitffasern einer Länge von 2,5 bis 5 cm, die durch ein Bindemittel, z. B. auf Basis von styrollöslichen oder styrollöslichen Harzen, zusammengehalten werden. Es sind aber auch Matten aus Endlosfasern geeignet, sowie Glasfasergelege aus Fasergeweben oder unidirektionalen Fasern, die gegebenenfalls mit Wirrfaserlagen kombiniert sind.

Die Filterschicht B ist vorzugsweise ein lockeres Faservlies (non-woven fabric), z. B. aus Polyesterfasern. Im Ursprungszustand ist es 1 bis 5 mm, vorzugsweise 2 bis 4 mm, dick und kann durch den beim Tiefziehen herrschenden Unterdruck auf etwa 10 bis 80%, vorzugsweise 20 bis 60% seiner ursprünglichen Dicke zusammengepreßt werden. Unter Normaldruck ist sie für das flüssige Harz nicht oder nur sehr wenig durchlässig; bei den hier in Frage kommenden Taktzeiten von einigen Sekunden kann das Harz höchstens oberflächlich in die Filterschicht eindringen. Erst unter dem beim Tiefziehen herrschenden Unterdruck wird sie für das Harz durchlässig und saugt sich mit Harz voll.

Bei Verwendung von Faservliesen mit styrollöslichen Bindemitteln kann es auch zu einem Auflösen des Bindemittels und damit des Faserverbands kommen.

Eine Schichtenfolge A-B-A ist bevorzugt; in manchen Fällen kann auch – von unten gesehen – eine Schichtenfolge B-A günstig sein, wobei dann die Filterschicht direkt auf der unteren Abdeckfolie, bzw. dem Trennmittel aufliegt. Die einzelnen Schichten können nacheinander aufgelegt werden; man kann aber auch vorgefertigte Kombinationen, z. B. A-B-A verwenden.

Ungesättigte Polyesterharze im Sinne der Erfindung sind Mischungen von ungesättigten Polyestern, Vinylestern oder Vinylesterurethanen mit copolymerisierbaren Monomeren.

Ungesättigte Polyester im engeren Sinn sind die üblichen Kondensationsprodukte aus mehrwertigen, insbesondere zweiwertigen Carbonsäuren und deren veresterbaren Derivaten, insbesondere deren Anhydriden und mehrwertigen, insbesondere zweiwertigen Alkoholen, die gegebenenfalls zusätzlich Reste einwertiger Carbonsäuren, einwertiger Alkohole oder Reste von Hydroxycarbonsäuren enthalten, wobei zumindest ein Teil der Reste über ethylenisch ungesättigte copolymerisierbare Gruppen verfügen muß.

Von dem Begriff ungesättigte Polyester im Sinne der Erfindung sind auch Vinylester mit umfaßt.

Unter Vinylestern versteht man gemeinhin Umsetzungsprodukte von Polyepoxiden mit ungesättigten Monocarbon-säuren, vorzugsweise Methacrylsäure. Auch diese Produkte werden in ungesättigten Monomeren, vorzugsweise Styrol, gelöst. Diese Harze werden beispielsweise in den US-PS 3 066 112 und 3 179 623 beschrieben, wobei bevorzugt Vinylesterharze auf Basis von Bisphenol A zur Anwendung kommen. Sie zeichnen sich durch hohe Zähigkeit und gute Chemikalienbeständigkeit bei begrenzter Wärmeformbeständigkeit aus. Vinylesterharze aus Epoxy-Novolakharzen und

(Meth-)Acrylsäure, wie sie beispielsweise in der US-PS 3 256 226 beschrieben werden, weisen dagegen höhere Wärmeformbeständigkeiten, aber geringere Zähigkeiten auf.

Schließlich sind auch Vinylesterurethane als ungesättigte Polyester geeignet.

Dies sind Umsetzungsprodukte aus

- einem polyfunktionellen Isocyanat,
- gegebenenfalls einem mehrwertigen Alkohol,
- gegebenenfalls einem mehrwertigen Amin,
- einem Hydroxyalkyl-(meth)acrylat,

wobei bei der Umsetzung das Gewichtsverhältnis Isocyanat (Alkohol+Amin) zwischen 100 : 0 und 100 : 300 beträgt, und das Äquivalentverhältnis Hydroxyalkyl(meth)acrylat zu den freien Isocyanatgruppen des Umsetzungsproduktes zwischen 3 : 1 und 1 : 2 liegt.

Die ungesättigten Polyesterharze enthalten als Monomeres Styrol. Das Verhältnis Polyester : Styrol liegt dabei vorzugsweise zwischen 20 : 80 und 90 : 10, insbesondere zwischen 50 : 50 und 75 : 25. Styrol als Comonomeres kann ganz oder teilweise durch andere übliche ethylenisch polymerisierbare Monomere ersetzt werden, z. B. Vinylverbindungen, wie substituierte Styrole, Ester der Acryl- und Methacrylsäure oder Allylverbindungen, wie Diallylphthalat.

Die ungesättigten Polyesterharze liegen im Laminat in nicht eingedickter, das heißt, in flüssiger Form vor, wobei ihre Viskosität weniger als 1000 cP, vorzugsweise 50 bis 500 cP und insbesondere 100 bis 300 cP beträgt.

Die lichterhärtbaren Polyesterharze enthalten 0,01 bis 3, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% eines Photoinitiators, vorzugsweise eines Acylphosphinoxids oder Bisacylphosphinoxids. Derartige Initiatoren sind in EP-A 7 086 bzw. EP-A 184 095 und EP-A 615 980 ausführlich beschrieben. Bevorzugt ist 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenyl-phosphinoxid. Diese hochwirksamen Photoinitiatoren können auch im Gemisch mit 0,1 bis 1 Gew.-% eines konventionellen Photoinitiators, wie z. B. Benzildimethylketal, Benzoinisopropylether oder Diethoxyacetophenol eingesetzt werden.

Das Laminat aus dem harzgetränkten Fasergebilde ist, damit es tiefziehfähig wird, mindestens an der oberen, d. h. der Matrize gegenüberliegenden Seite, mit einer flexiblen, dehnbaren Kunststoff-Folie abgedeckt, z. B. aus Polyvinylalkohol, Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polyamid oder Polyvinylidenchlorid, die nach dem Härten wieder abgezogen werden kann. Wird eine untere Abdeckfolie vorgesehen, so sollte diese zweckmäßigerweise perforiert sein, wobei die Löcher zwar für Luft aber nicht für das relativ viskose Harz durchlässig sein sollten. Statt der unteren Abdeckfolie kann man auf die Matrize auch ein Trennmittel, z. B. ein Wachs oder eine filmbildende Flüssigkeit, die natürlich wieder luftdurchlässig sein müssen, aufbringen.

Um Formteile mit glatter Oberfläche herzustellen, ist es zweckmäßig, auf die untere und gegebenenfalls auch auf die obere Abdeckfolie eine Gelcoatschicht aufzubringen. Diese besteht vorzugsweise wieder aus einem lichterhärtbaren ungesättigten Polyesterharz. Sie ist 0,1 bis 1 mm, insbesondere 0,2 bis 0,5 mm dick und kann durch Rakeln, Aufstreichen oder Spritzen auf die Abdeckfolien aufgebracht werden. Es ist zweckmäßig, die Gelcoatschicht vor dem Aufbringen des Fasergebildes tiefziehen und soweit anzuhärten, z. B. durch kurzzeitiges Bestrahlen, daß sie klebrig wird.

In der Abbildung ist eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens schematisch dargestellt. Diese Ausführungsform besteht darin, daß man

- a) auf eine Matrize (1) eine untere, perforierte Abdeckfolie (2) auflegt,
- b) auf die untere Abdeckfolie eine Gelcoatschicht (3) aufbringt, diese tiefzieht und anhärtet,
- c) darauf das Fasergebilde aus den Faserschichten (4) und der Filterschicht (5) ablegt,
- d) das flüssige Harz (6) auf die Fasermatte aufgibt, wobei dieses die Filterschicht zunächst noch nicht durchdringt,
- e) das Laminat mit der oberen Abdeckfolie (7) abdeckt und seitlich abdichtet (8),
- f) Vakuum (9) an die Matrize anlegt, so daß das Harz durch die Filterschicht gesaugt wird, und
- g) das Harz durch Bestrahlen, z. B. mit UV-Lampen (10) aushärtet.

Die Matrize besteht vorzugsweise aus GFK. Sie weist zweckmäßigerweise eine an ihrem Rand allseits umlaufende Rinne (11) auf, in die überschüssiges Harz abfließen kann. Durch einen Auslaß am unteren Ende der Rinne kann dieses Harz abgelassen und zurückgewonnen werden. Natürlich muß der Bereich oberhalb der Rinne gegen Lichteinstrahlung abgedeckt sein, damit das abgeflossene Harz bei der Bestrahlung nicht härtet.

Beim Tiefziehen wird an die Matrize auf übliche Weise ein Vakuum angelegt. Der Unterdruck bewirkt, daß das Fasergebilde entlüftet und das Harz durch die Filterschicht durchfließt und das Fasergebilde vollkommen und gleichmäßig durchtränkt. Gleichzeitig wird die Filterschicht zusammengepreßt, und das Laminat schmiegt sich den Konturen der Matrize an. Die Matrize kann – je nach der gewünschten Gestalt des Formteils – eben, gebogen oder mit Konturen geprägt sein.

Schließlich wird das Harz durch kurzzeitiges Bestrahlen mit UV- oder sichtbarem Licht, wie es z. B. in EP-A 7 086 beschrieben ist, gehärtet. Dabei sind kurze Taktzeiten, z. B. von einigen Sekunden, ausreichend.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können in kleinen bis mittleren Serien in billigen Formen GFK-Formteile hergestellt werden, die z. B. als Automobilteile, insbesondere Karosserieteile, als Abdeckungen, Schalen oder im Bootsbau Verwendung finden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines faserverstärkten, flächigen GFK-Formteils, bei dem man ein Laminat, welches aus einem mit lichterhärtbarem ungesättigtem Polyesterharz getränkten Fasergebilde besteht und ein- oder beidseitig mit einer flexiblen, dehnbaren Kunststoff-Folie abgedeckt ist, durch Tiefziehen umformt, und das Harz mit sichtbarem oder UV-Licht aushärtet, **dadurch gekennzeichnet**,

daß das Fasergebilde mit einem nicht eingedickten Harz einer Viskosität von weniger als 1000 cP getränkt ist, und daß das Fasergebilde besteht aus mindestens einer Faserschicht A aus einer Glasfasermatte oder einem Glasfasergelege mit einem Flächengewicht von 100 bis 1200 g · m⁻² und einer Filterschicht B, die unter Normaldruck für das Harz kaum durchlässig ist, aber unter dem beim Tiefziehen herrschenden Unterdruck für das Harz durchlässig wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität des Harzes 100 bis 300 cP beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Fasergebilde – von unten gesehen – die Schichtenfolge B-A oder A-B-A aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) auf eine Matrize eine luftdurchlässige untere Abdeckfolie oder ein Trennmittel auflegt,
 - b) darauf eine Gelcoatschicht aufbringt,
 - c) darauf das Fasergebilde ablegt,
 - d) das flüssige Harz auf das Fasergebilde aufgibt, wobei dieses die Filterschicht zunächst noch nicht durchdringt,
 - e) das Laminat mit der oberen Abdeckfolie abdeckt und seitlich abdichtet,
 - f) Vakuum an die Matrize anlegt, so daß das Harz durch die Filterschicht gesaugt wird, und
 - g) das Harz durch Bestrahlen aushärtet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrize eine an ihrem Rand allseits umlaufende Rinne aufweist, in die überschüssiges Harz abfließen und zurückgewonnen werden kann.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

